МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 669.1

А.А. РЫЖКИН, А.В. ИЛЯСОВ

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ "Fe-W-C", ФОРМИРУЕМЫХ ПЛАЗМЕННЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

Методами рентгенофазового и микроструктурного анализов исследованы особенности кристаллизации расплава системы Fe-W-C. Показано, что изменение содержания гексагонального карбида вольфрама в смеси существенно влияет на процессы фазообразования при кристаллизации. Установлено, что карбид вольфрама, имеющий гексагональную структуру, частично трансформируется в двойной карбид FeW_3C, который, в условиях дефицита углерода, переходит в структуры типа M_6C.
***Ключевые слова**: фазообразование, рентгеноструктурный анализ, микро-структура.*

Введение. Эволюция структуры материалов WC-Me при различных видах теплового воздействия является важной проблемой как с точки зрения физики неупорядоченных систем, так и для получения практически важных композиций. Это обусловлено тем, что основные свойства материалов являются чувствительными к изменению их структуры. Поэтому полные представления об особенностях эволюции структуры в системе W-Fe-C при плазменном осаждении позволят прогнозировать структурно-морфологические характеристики и свойства продуктов химических реакций в композиционных материалах.

Основной проблемой являются тенденции к растворению WC в α-железе [1, 2] и образованию хрупких двойных карбидов типа $Fe_xW_{1-x}C_y$ [3] в ходе кристаллизации после плазменного осаждения твердых частиц монокарбида в расплав легированной стали, что влечёт снижение механических свойств композита. Импульсный характер подачи концентрированных потоков энергии на поверхность материала определяет кинетику структурных, фазовых и морфологических изменений в химических реакциях, протекающих в композите [4]. В частности, при лазерно-ультразвуковом расплавлении поверхности стали Р18 и быстрой кристаллизации расплава Fe-W-C, как показано в работах [5, 6], наблюдается образование карбидных фаз типа M_6C (M = Fe, W), WC и интерметаллидной фазы Fe_2W. Однако в опубликованной литературе не существует полного представления о влиянии скорости нагрева на процессы фазообразования при кристаллизации, а данные о влиянии сверхбыстрых нагревов концентрированными потоками энергии с заданной плотностью мощности излучения на формирование структуры разрозненны и немногочисленны.

Целью настоящей работы является изучение процессов формирования структуры в системах «Fe-W-C» под влиянием плазменного осаждения гексагонального карбида вольфрама в стальном расплаве, необходимых для построения модели металломатричного композита (ММК).

Материал и методика эксперимента. Объектом исследования служили два различных порошка, использованных для процесса наплавки: порошкового материала (ПМ) 56NiCrMoV7 и карбида вольфрама в разном процентном содержании. Дисперсность порошковых частиц составила величину порядка 100 мкм. Порошок марки 56NiCrMoV7 получен из горячеобработанной инструментальной стали и содержал 0,56% углерода, 1,5% никеля, 1,1% хрома, 0,5% молибдена, 0,1% ванадия, 0,25% кремния и 0,8% марганца. Данные два порошка подаются в плазменно-дуговой наплавщик, смесь плавится в атмосфере аргона и формирует износостойкий слой толщиной порядка $5 \cdot 10^{-3}$ м на поверхности стали, содержащий частицы WC.

Таким образом, в ходе данного процесса твёрдые частицы гексагонального карбида вольфрама потоком плазмы осаждаются в стальной расплав, образуя так называемый металломатричный композит (ММК) [7]. Структурная схема наплавки представлена на рис.1 и характеризует технические условия проведения процесса. Плотность мощности излучения потока плазмы составляла величину порядка ~ 300 МВт/м^2. Из-за нестабильности карбида вольфрама в условиях данного процесса мы предполагаем наблюдать его структурные, фазовые и морфологические изменения в процессе кристаллизации в среде аргона [8].

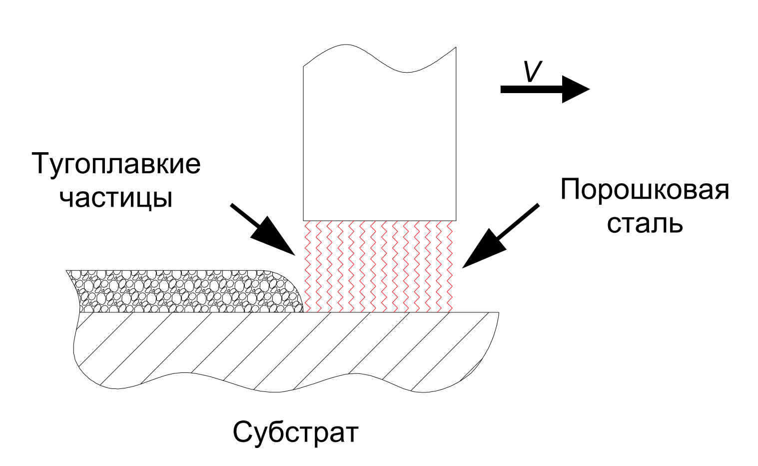


Рис.1. Схема нанесения покрытия
из металломатричного комплекса на стальной субстрат

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре «Siemens» с использованием Cr$K_{\alpha 1}$-излучения (K_{β}-фильтр) и стандартного

программного обеспечения. При этом содержание карбидных фаз определялось как отношение интенсивностей их наиболее сильных дифракционных отражений к интенсивности линии (110) для α-Fe аналогично работе [6].

Электронно-микроскопическое исследование проводилось на растровом (сканирующем) электронном микроскопе (Electron Back Scattering, JEOL). Данные обработывались с использованием компьютерных программ (EDAX Inc.).

Для измерения микротвёрдости отдельных фаз (по Виккерсу) использован световой микроскоп «Olympus» с встроенным индентером. Обработка цифровой фотографии отпечатка, получаемого индентером в автоматическом режиме при нагрузке 50 Па, велась с помощью программного обеспечения, поставляемого к данному оборудованию.

Рис. 1 **Результаты и обсуждение.** В процессе изучения фазообразования при кристаллизации в ММК с использованием рентгеновского фазового анализа наблюдались дифракционные отражения, представленные на рис.2. Анализ дифрактограмм позволил однозначно идентифицировать присутствие в металломатричном композите исходных фаз - гексагонального WC и мартенсита, на что указывает уширение пика дифракционного максимума α-Fe, а также установить наличие двойного карбида FeW_3C (структура Лавеса) и структур η_1-Fe_3W_3C и η_2-Fe_6W_6C (тип $E9_3$).

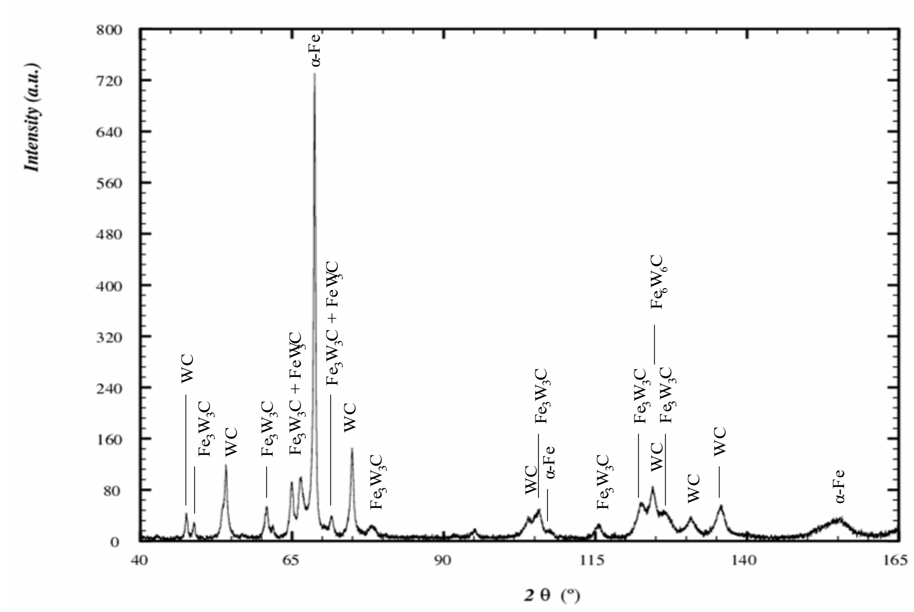


Рис.2. Дифрактограмма металломатричного композита состава 40% ПМ сталь – 60% WC после кристаллизации

Полученные экспериментальные результаты, а также имеющиеся в литературе сведения о процессах, происходящих при твёрдофазных химических реакциях [9], позволили нам предложить последовательность образования фаз при кристаллизации расплава системы Fe-W-C. На начальной стадии карбид вольфрама, имеющий гексагональную структуру (тип WC), частично трансформируется в двойной карбид FeW_3C (структура Лавеса)

$$3\,WC + Fe \rightarrow FeW_3C + 2C\uparrow\ , \qquad (1)$$

который имеет гексагональную структуру и может рассматриваться в качестве промежуточной фазы. Далее в условиях дефицита углерода, в соответствии с изотермическим разрезом тройной системы при 1250 °C [9], двойной карбид может переходить в η-фазы, в частности, в структуры типа η_1-Fe_3W_3C и η_2-Fe_6W_6C (тип $E9_3$)

$$3\,FeW_3C + 6\,Fe \rightarrow Fe_3W_3C + Fe_6W_6C + C\ . \qquad (2)$$

Результаты фазового рентгеноструктурного анализа и параметры элементарной ячейки идентифицированных фаз после кристаллизации расплава системы «Fe-W-C» представлены в табл.1.

Таблица 1

Фазовый состав и структурные данные исследованных образцов металломатричных композитов системы «Fe-W-C»

Фазовый состав	Сингония	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, нм			
			a	c	c/a	Объём
WC	гексагональная	P-6m2	0.29062	0.28378	0.976	0.0207569
Мартенсит	кубическая	Im3m	0.28664	-	-	0.0235510
FeW_3C	гексагональная	P63/mmc	0.78100	0.78100	1.0	0.412556
Fe_6W_6C	кубическая	Fd3m	1.0958	-	-	1.315810
Fe_3W_3C	кубическая	Fd3m	1.11094	-	-	1.37110

По результатам рентгеновского анализа, наряду с выявлением продуктов растворения WC в стальном расплаве был осуществлен рентгеновский количественный фазовый анализ с использованием методики, аналогичной работе [5]. При этом содержание карбидных фаз WC, FeW_3C, η_1-Fe_3W_3C и η_2-Fe_6W_6C ставилось в соответствие отношению интенсивностей наиболее ярких дифракционных максимумов: (101) для WC, (212) - FeW_3C, (511)- η_1-Fe_3W_3C и (660) - η_2-Fe_6W_6C к интенсивности дифракционного максимума (110) основной фазы α-Fe.

Таблица 2

Содержание фаз (%) в металломатричных композитов разного состава

Исходный состав композиций	Мартенсит	WC	Fe_3W_3C + FeW_3C	Fe_6W_6C
35% ПМ сталь + 65%WC	10,958	30,987	41,081	16,974
40% ПМ сталь + 60%WC	42,386	12,083	35,595	9,937
40% ПМ сталь + 30%WC + 30% W_2C	58,521	3,451	28,730	9,298

В табл.2 приводятся данные о процентном содержании фаз образцов, полученных для изученных исходных порошковых композиций, которые устанавливают влияние исходного состава композиции на процентное соотношение фаз, составляющих микроструктуру образцов. В частности, эти результаты позволяют отметить некоторые закономерности образования карбидных фаз: во-первых, изменение соотношения между содержанием WC и ПМ стали 56NiCrMoV7 в двухфазной системе приводит к разной интенсивности растворения зёрен WC в расплаве и разной кинетики образования сложных карбидов, во-вторых, показана негативная роль третьей фазы W_2C, проявившаяся в преобладающем образовании мартенсита железа, что снижает износостойкость металломатричного композита.

a

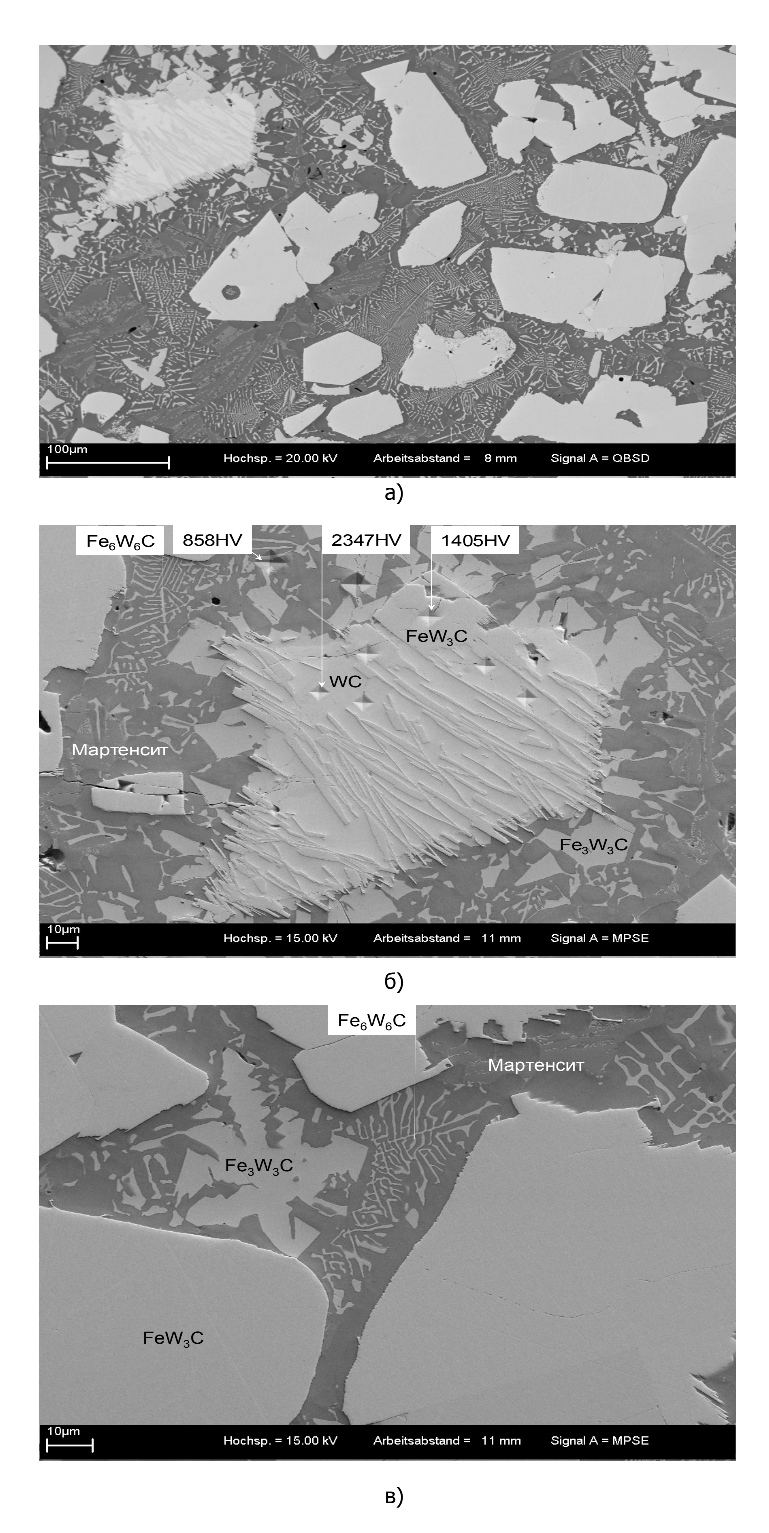


Рис. 3. Особенности микроструктуры металломатричного композита: данные растровой электронной микроскопии

Исследование микроструктуры ММК состава 40% порошковой стали 56NiCrMoV7 и 60% монокарбида вольфрама WC, представленное на рис.3, иллюстрирует морфологию поверхности раздела установленных фаз.

б

На фрагменте микроструктуры (см. рис.3,б) зерно, расположенное в центре, имеет текстуру с характерными поверхностями раздела исходного монокарбида вольфрама и двойного карбида FeW_3C. Образование подобных границ вызвано более интенсивным разрушением твердой фазы WC по сравнению с менее хрупкой фазой FeW_3C на стадии металлографии. Эвтектика, блокирующая зерна, представляет собой сочетание двойных карбидов в виде пластинчатых или хлопьевидных включений двойного карбида Fe_3W_3C и игольчатых упорядоченных ансамблей Fe_6W_6C (см. рис.3а, в).

Анализ микроструктуры ММК с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) позволил выявить тонкую структуру фазовых превращений карбидов при кристаллизации системы Fe-W-C, характерную для мартенситных переходов в соответствии с представлениями Р. Кана [10], что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа (см. табл. 2).

Выводы. Изменение соотношения между содержанием гексагонального карбида вольфрама и ПМ стали 56NiCrMoV7 в двухфазной системе приводит к разной кинетике растворения гексагонального монокарбида вольфрама WC в расплаве и образования сложных карбидов и мартенсита железа при кристаллизации расплава после импульсной плазменной обработки с высокой плотностью мощности (300 МВт/$м^2$).

в

Установлено, что карбид вольфрама, имеющий гексагональную структуру, частично трансформируется в двойной карбид FeW_3C, который, в условиях дефицита углерода, переходит в структуры типа η_1-Fe_3W_3C и η_2-Fe_6W_6C, образующие собой эвтектику. Характерная для металломатричного композита эвтектика представляет собой сочетание двойных карбидов в виде пластинчатых или хлопьевидных включений двойного карбида Fe_3W_3C и игольчатых упорядоченных ансамблей Fe_6W_6C, роль которых заключается в блокировании зерен монокарбида вольфрама при кристаллизации из расплава.

Библиографический список

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2 – М.: Металлургиздат, 1962. – 1488 с.

2. Гольдшмидт Х.Т. Сплавы внедрения. - М.: Мир, 1971. – 424 с.

3. Киффер Р., Шварцкопф П. Твёрдые сплавы. – М.: Металлургиздат, 1957. – 664 с.

4. Бохонов Б.Б. Структурно-морфологические характеристики твёрдофазных химических реакций, протекающих через образование промежуточных продуктов: Автореф…. д-ра хим. наук. – Новосибирск, 2005.-46с.

5. Гуреев Д.М. Фазовый состав быстрорежущих сталей при быстрой кристаллизации лазерного расплава // ФХОМ. – 1994. – № 6. – С. 126-138.

6. Гуреев Д.М. Структурообразование при лазерно-ультразвуковом расплавлении поверхности быстрорежущих сталей // ФХОМ. – 1998. – № 2. – С. 41-44.

7. Theisen W.: Herstellung verschleißbeständiger Metallmatrix-Verbunde auf Fe-Basis // Mat.- wiss. u. Werkstofftech. – 2005. – 36. - S. 360-364.

8. Илясов А.В., Рыжкин А.А., Тайзен В., Илясов В.В. Перспективы метода плазменной наплавки износостойких металломатричных композитов на поверхности инструмента и технологической оснастки // Технология ремонта, восстановления деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки: Материалы 8-й Междунар. практ. конф.-выставки: В 2 ч. Часть 1. – СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2006. – С. 45-50.

9. Holleck H. Ternäre Carbidsysteme mit Mangan, Eisen, Kobalt und Nikel und deren Bedeutung für verschleißfeste Werkstoffe // Metall.- 1985.- 39, 7.- P. 634-645.

10. Кан Р. Физическое металловедение. Вып. 2. – М.: Мир, 1968. – 492 с.

Материал поступил в редакцию 11.04.07.

A.A. RYZHKIN, A.V. ILYASOV

PHASE CONTENT OF METAL-MATRIX COMPOSITES OF THE SYSTEM "Fe-W-C" WHICH ARE FORMED BY PLASMA PRECIPITATION

Melt crystallization peculiarities of the system have been investigated by means of X-Ray diffraction and microstructure analysis. It is shown that content changing of hexagonal tungsten carbide in the mixture essentially influences processes of phases formation at crystallization. It is ascertained that tungsten carbide having hexagonal structure partly transforms to the double carbide FeW_3C, which under the terms of carbon shortage transits to superlattices of the type M_6C.

РЫЖКИН Анатолий Андреевич (р.1938), ректор Донского государственого технического университета, доктор технических наук (1985), профессор (1985), заведующий кафедрой «Металлорежущие станки и инструмент» (1986). Заслуженный деятель науки и техники РФ, дауреат премии Президента РФ в области образования.
Научные интересы: термодинамика трения и изнашивания, исследование синергетических процессов при трении применительно к резанию материалов, оптимизация резания, оптимальные технологии комбинированного упрочнения инструментальных материалов.

Автор более 350 научных трудов, в том числе 6 монографий, 2 учебных пособия и 4 авторских свидетельства СССР. Под его руководством защищено 5 докторских и 16 кандидатских диссертаций

ИЛЯСОВ Алексей Викторович (р.1981), аспирант 3-го года обучения кафедры «Металлорежущие станки и инструмент» Донского государственного технического университета. Окончил ДГТУ (2004).
Соровский студент (2001), лауреат премии Губернатора Ростовской области (2003), Грант Президента Российской Федерации для научной стажировки за рубежом (2005/06 года).
Научные интересы: теоретическое моделирование основы инструментальных и конструкционных материалов с прогнозируемыми функциональными свойствами, исследование взаимосвязи износостойкости и электронной структуры инструментальных материалов.
Имеет 17 научных публикаций.